Über die Bildung von Carbenen aus aliphatischen Diazoverbindungen, o-Chinondiaziden und Kohlenwasserstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johannes Gutenberg-Universität
zu Mainz

von

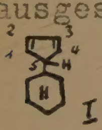
Hinrich Hoffmann
geboren in Ahrensbök / Holstein

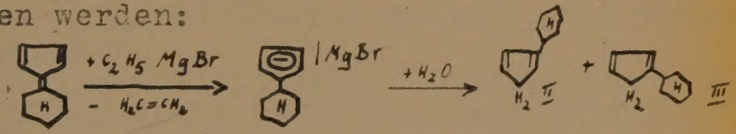
Mainz 1960

Mit Genehmigung der Fakultät zum Druck gekürzt. Mikrofilm der Gesamtarbeit liegt in der Universitätsbibliothek vor.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

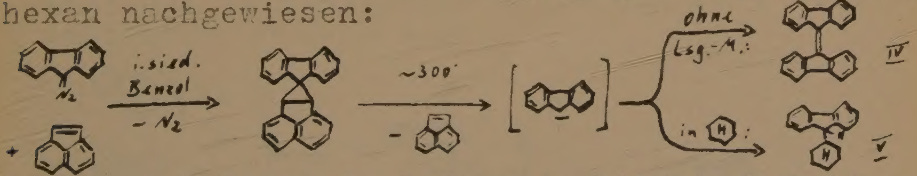
1) 9-Diazo-fluoren ("9-DF")und Diazo-cyclopentadien wurden in gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen mit UV-Licht bestrahlt. Nach Stickstoff-Abspaltung reagiert das aus ersterem entstehende Carben im Sinn einer RH-Reaktion (→ 9-Cyclohexyl-fluoren V), daneben tritt aber auch H-Aufnahme und anschließende Dimerisierung des intermediär entstehenden Radikals ein (→ 9,9 - Difluorenyl). Bei Diazocyclopentadien tritt nur RH-Reaktion ein zu 5-Cycloalkyl-cyclopentadien(I); die Substituenten R und H werden am gleichen C-Atom gebunden. Substitution in 1- und/ oder 2-Stellung (II,III) konnte durch folgende Synthese [A.Hausweiler,Diss.Köln 1955] eindeutig ausgeschlossen werden:



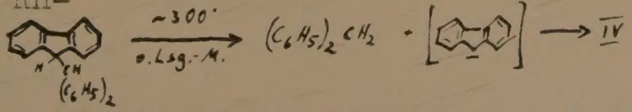


Die IR-Spektren von I,und II + III unterscheiden sich deutlich; Umsetzungen mit Maleinsäure-anhydrid dienten zur Bestätigung. Das Kohlenstoff-Grundgerüst ist gleich, wie die Hydrierungen zu Cyclopentyl-cyclohexan zeigen.

2) Die Anlagerung von 9-DF an Acenaphthylen wurde verbessert und für die thermische Spaltung des dabei entstandenen Cyclopropan-Derivates das intermediär auftretenden Carben durch Abfangreaktion mit Cyclohexan nachgewiesen:

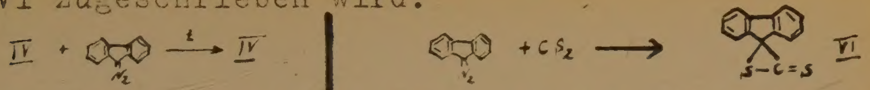


Auch aus 9-Benzhydryl-fluoren bildet sich thermisch Difluorenyliden (IV). Damit wurde erstmalig gezeigt, daß die RH-



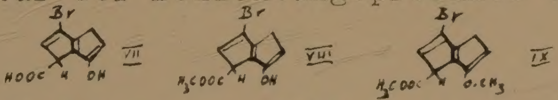
Reaktion mit höheren Carbenen bei relativ niedriger Temperatur rückläufig gemacht werden kann.Die Anlagerung von 9-DF an Bifluorenyliden (IV) gelang nicht, es bildet sich nur IV. Mit CS_2 reagiert 9-DF im Dunkeln sehr langsam, bei UV-Belichtung sehr

schnell, wobei je ein Mol. Fluorencarben und CS_2 zu einer Verbindung zusammentreten, der die Struktur VI zugeschrieben wird:

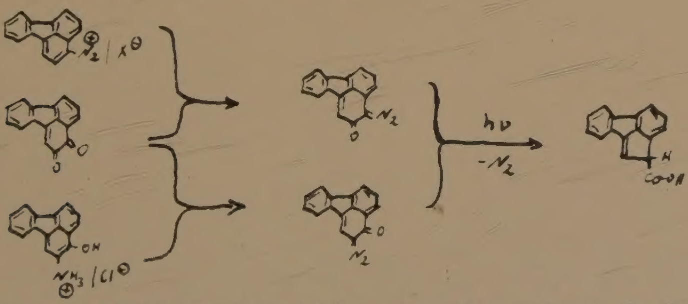


Zur Stützung dienen: Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast in Campher, z.T. das IR-Spektrum.

Die Umwandlung von 9-DF zu Fluorenon-azin wurde in einer größeren Zahl von Lösungsmitteln untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt auffallend stark mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lsg.-Mittels. Eine Deutung (Assoziatbildung) wird aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen gegeben.
Auf dem Pentalan-Gebiet wurden Untersuchungen von H.-W. v.d.Elz u.K.Habig (Dissert.Frankfurt/M 1956 bzw.Mainz 1957) wurden nachgearbeitet und die Struktur der Belichtungsprodukte VII–IX:



durch Hydrierung und IR-Spektren-Auswertung gesichert.
Vom Fluoranthen ausgehend, konnten die beiden isomeren Fluoranthen-3,4-chinon-diazide-(3) bzw. -(4) auf je zwei Wegen dargestellt und ihre Struktur gesichert werden:



Beide o-Chinondiazide ergaben bei Belichtung die gleiche ringverengerte Carbonsäure, deren Struktur durhc Analyse und IR-Spektrum gesichert wurde.
Im Anhang wurden die IR-Spektren einer Reihe von Diazoverbindungen und Cyclopropanderivaten zusammengestellt.

Lebenslauf

Ich, Hans Hinrich Hoffmann, wurde am 14.6.1926 als Sohn des Drogisten Hans Friedrich Hoffmann und seiner Ehefrau Elly, geb. Sehmer, in Ahrensbök (Holstein) geboren. 1932 zogen meine Eltern mit meinem 2 1/2 Jahre jüngeren Bruder Otto und mir aus geschäftlichen Gründen nach Wiesbaden. Dort besuchte ich die Grundschule und von 1937 bis 1944 die Oberschule. Ich wurde am 23.5.1944 zur Wehrmacht eingezogen und geriet am 1.4.1945 in amerikanische, später in französische Kriegsgefangenschaft, aus der ich im Febr.1946 nach Erkrankung an Paratyphus entlassen wurde. Da ich 1944 nur den "Vorsemesterbescheid" erhalten hatte, besuchte ich erneut die Höhere Schule und bestand am 22.5.1947 das Abitur. Nach einer Praktikantenzeit bei der Fa.Kalle (Wiesbaden-Biebrich) wurde ich zum Sommersemester 1949 zur Vollimmatrikulation zugelassen. Ich bestand am 12.2.1954 das Diplomvorexamen, am 27.9.1957 die Dipl.-Chem.Hauptprüfung mit "gut bis sehr gut" und bin seit dem 1.10.1957 Praktikumsassistent im Organ.-Chem.Institut. Am 25.7.1958 heiratete ich die Studienassessorin Carola Eger.
Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1957 bis Dezember 1959 im Organ.-Chem.Institut der Universität Mainz durchgeführt.

Dekan Prof.Dr.H.Albers
1.Berichterstatter: Prof.Dr.L.Horner
2.Berichterstatter: Prof.Dr.H.Kämmerer

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1960

Datum des Diploms 4. MRZ 1960